

10.04.96

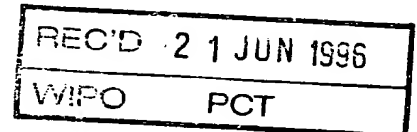
日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1995年 4月18日



出願番号  
Application Number:

平成 7年特許願第117874号

出願人  
Applicant(s):

大阪瓦斯株式会社

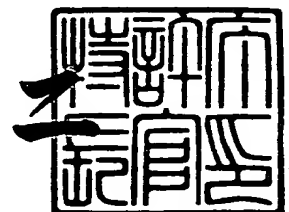
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

1996年 6月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

清川 佑



出証番号 出証特平08-3036665

【書類名】 特許願

【整理番号】 95040G46

【提出日】 平成 7年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B10D 53/36

【発明の名称】 窒素酸化物還元用触媒及び窒素酸化物の還元方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社  
内

【氏名】 田畑 健

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社  
内

【氏名】 額額 三佳子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社  
内

【氏名】 岡田 治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社  
内

【氏名】 大塚 浩文

【発明者】

【住所又は居所】 イタリア国 29100 ピャチェンツァ, ヴィア・ア  
・スコット44

【氏名】 ベッルッシー ジュセッペ

【発明者】

【住所又は居所】 イタリア国 20097 ミラネーゼ, サン ドナート

, ヴィア モランディ 2/B

【氏名】 サバティノ ルイジーナ マリア フローラ

【特許出願人】

【識別番号】 000000284

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代表者】 領木 新一郎

【代理人】

【識別番号】 100085486

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満5丁目13番3号 高橋ビル 北3号  
館6階

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣瀬 孝美

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000550

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒素酸化物還元用触媒及び窒素酸化物の還元方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Si}$ の一部を $\text{Ti}$ で置換し、及び／又は、 $\text{Al}$ の一部を $\text{B}$ で置換した $\text{BEA}$ 型ゼオライトに、 $\text{Co}/\text{Al}$ 比が0.2乃至0.6となるように $\text{Co}$ をイオン交換担持したことを特徴とする酸素過剰下で炭化水素により窒素酸化物を還元するための触媒。

【請求項2】  $\text{BEA}$ 型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が10乃至100である請求項1記載の触媒。

【請求項3】  $\text{BEA}$ 型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比が20乃至200である請求項2記載の触媒。

【請求項4】 イオン交換する前の $\text{BEA}$ 型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比が20乃至500である請求項2記載の触媒。

【請求項5】 酸素を過剰に含み、炭化水素を含む排ガス中の窒素酸化物を還元する方法であって、 $\text{Si}$ の一部を $\text{Ti}$ で置換し、及び／又は、 $\text{Al}$ の一部を $\text{B}$ で置換した $\text{BEA}$ 型ゼオライトに、 $\text{Co}/\text{Al}$ 比が0.2乃至0.6となるように $\text{Co}$ をイオン交換担持した触媒を用いることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【請求項6】  $\text{BEA}$ 型のゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が10乃至100であって、かつ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比が20乃至200である触媒を用いる請求項5記載の排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【請求項7】 炭化水素が、メタン換算にして90%以上が炭素数4個以下で構成される炭化水素である請求項6記載の排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【請求項8】  $\text{BEA}$ 型のゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が10乃至100であって、かつイオン交換前の $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比が20乃至500である触媒を用い、炭化水素が、メタン換算にして50%以上がメタンで構成される炭化水素である請求項5記載の排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、排ガス中の窒素酸化物還元用触媒、及び、排ガス中の窒素酸化物の還元方法に関する。より詳細には、酸素を過剰に含む排ガス中の窒素酸化物を炭化水素を用いて還元する触媒、及び、酸素を過剰に含み、炭化水素を含む排ガス中の窒素酸化物を還元する方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

酸素を過剰に含む排ガス中の窒素酸化物（以下、 $\text{NO}_x$ という）を浄化する方法としては、アンモニア脱硝法が実用化されているが、アンモニア源を保有しなければならないこと、過剰のアンモニアはスリップして新たな公害の発生源になってしまうことなどの理由から、小型の燃焼機器には事実上適用できないのが現状である。これに対して、最近、例えば、特開昭63-100919号公報等が開示されているように、銅などの金属で置換したゼオライトを用い、炭化水素により、選択的に $\text{NO}_x$ を還元できる事が見いだされている。

しかし、この触媒は、炭素数が4以下の炭化水素を還元剤とした場合、一般の排ガスには必ず含まれている水蒸気の共存下では選択性（消費された炭化水素のうち、 $\text{NO}_x$ の還元に使われた炭化水素のモル比）が低く、十分な脱硝率が得られなかった。

## 【0003】

一方、Armorらは、 $\text{Co}$ をイオン交換したZSM-5（MFI型ゼオライト）上で、メタンにより $\text{NO}_x$ が選択的に還元されることを報告している（「Applied Catalysis B:Environmental」1巻、L31頁）。また、米国特許第5149512号公報には、 $\text{Co}$ イオン交換モルデナイトも開示されているが、実施例はいずれも水蒸気を含まない条件での効果を述べているに過ぎない。この触媒上でも、水蒸気が共存すると活性が低下し、実用的には十分な活性を有しないことがわかってきており、水蒸気の存在下でも有効な触媒が求められている。

これらの問題を解決できる触媒として、イタリア国特許出願MI93A2337号には、 $\text{Co}$ をイオン交換担持したBEA型ゼオライト（ $\text{Co-BEA}$ ）を触

媒として用いるNO<sub>x</sub>還元法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

Co-BEAにより、水蒸気等を含む実排ガス条件での低温での活性、耐久性は大幅に向上したが、さらに低温の排ガスや、メタン以外の炭化水素が殆ど含まれていない天然ガスの燃焼排ガスの場合には高いNO<sub>x</sub>転化率が得られなかったため、より低温活性の高い触媒が求められている。

本発明は、上記の課題を解消するためになされたもので、天然ガスの燃焼排ガスのように比較的低級な炭化水素を僅かしか含まない排ガス中のNO<sub>x</sub>を還元するため、水蒸気等を含む排ガス中でも十分な低温活性があり、また、メタンを還元剤として有効に利用できるNO<sub>x</sub>還元用触媒、及びそれを用いたNO<sub>x</sub>の還元方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、BEA型ゼオライトの骨格中のSiの一部をTiに置換し、及び／又は、Alの一部をBに置換し、Co/Al比（モル比、以下同じ）が0.2乃至0.6となるようにCoをイオン交換担持することにより、炭化水素の活性化が促進され、低温でのNO<sub>x</sub>還元活性が向上することを見いだした。さらに、B置換のBEA型ゼオライトにCoを所定量イオン交換担持した触媒では、水の存在下でもメタンにより効果的にNO<sub>x</sub>を選択的に還元できることも見いだした。

【0006】

本発明は、かかる知見に基づいてなされたもので、本発明の触媒は、Siの一部をTiで置換し、及び／又は、Alの一部をBで置換したBEA型ゼオライトに、Co/Al比が0.2乃至0.6となるようにCoをイオン交換担持したことを特徴とする。また、本発明のNO<sub>x</sub>還元方法は、上記の触媒を用いたNO<sub>x</sub>の還元方法である。

【0007】

本発明の触媒には、Siの一部をTiで置換し、及び／又は、Alの一部をB

で置換したB E A型ゼオライトを用いる。T i 及び／又はB置換したB E A型ゼオライトは、一般には、T i 源及び／又はB源を原料混合物に加えることにより、テンプレートを用いた常套的な水熱合成法で製造でき、例えば、B置換B E A型ゼオライトは米国特許第5 1 1 0 5 7 0号公報に開示される方法で、T i 置換B E A型ゼオライトはスペイン国特許第2 0 3 7 5 9 6号公報に開示される方法で合成することができる。

即ち、B置換B E A型ゼオライトは、シリカゾル、水ガラスなどのS i 源、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等のA l 源に、ほう酸、ほう酸塩、トリアルキルほう酸等のB源を加え、さらに、N-テトラアルキルアンモニウム塩等のテンプレート、及び水酸化ナトリウム、アンモニア水等のアルカリと水とを混合し、オートクレーブで9 0℃乃至1 8 0℃、2日乃至1週間反応させ、得られた固体を濾別、水洗の後、8 0℃乃至2 0 0℃で乾燥の後、4 0 0℃乃至7 0 0℃で1時間乃至2日間空气中で焼成して得られる。

#### 【0 0 0 8】

T i 置換B E A型ゼオライトは、B源の代わりに、塩化チタン等のハロゲン化物、チタンイソプロポキシド、チタンテトラエトキシド等のアルコキシド等のT i 源を原料に加え、同様にして得られる。オートクレーブでの反応時間は、必要に応じて長くしてもよい。

得られたT i 及び／又はB置換ゼオライトがB E A型結晶構造を持っているかどうかは、X線回折により、容易に判断できる。

#### 【0 0 0 9】

ここでT i 置換B E A型ゼオライト中の $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比（モル比、以下同じ）は2 0乃至2 0 0が好ましい。 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比を2 0より小さくしようとするとゼオライトの結晶性が低下し、また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を上げられず、また、2 0 0を超えるとT i 置換の効果が殆どなくなる。また、B置換B E A型ゼオライト中の $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比（モル比、以下同じ）も、同様な理由から2 0乃至5 0 0が好ましい。

#### 【0 0 1 0】

一方、C oのイオン交換容量を確保するため、A lの存在は必須であり、結晶

の安定性などから、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比（モル比、以下同じ）は10乃至100が好ましい。これより $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高いと最終的な触媒に含まれるCo量が不足し、十分な $\text{NO}_x$ 選択還元活性が得られず、低いと純度の高い結晶を得にくく、また、イオン交換担持したCoが凝集して耐久性が低下する。十分な量のCoをイオン交換担持でき、さらにその分散を長時間維持できるという意味で、より好ましい $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の範囲は、15乃至50である。

#### 【0011】

本発明による触媒では、上記Ti及び／又はB置換BEA型ゼオライトに、Co/Al比が0.2乃至0.6となるようにCoをイオン交換担持する。Coのイオン交換は常套的な方法でよく、例えば、プロトン型、Na型又はアンモニウム型BEAゼオライトを、酢酸コバルト又は硝酸コバルト等のCoの水溶性塩をイオン交換当量かもしくは若干過剰量溶解する水溶液に懸濁し、常温から80℃程度に保ち、1時間乃至3日間程度イオン交換を行い、水洗、乾燥の後、400℃乃至750℃で焼成すればよい。BEA型ゼオライトでは、イオン交換は比較的容易に行えるので、なるべく低い温度で、なるべく低濃度の水溶液を用いた方が、金属が凝集したりせずに確実にイオン交換サイトに担持されるので好ましい。Co担持量が少ない場合などは、必要に応じてイオン交換操作を繰り返し、Coのイオン交換量は、最終的にCo/Al比が0.2乃至0.6となるようにする必要がある。これよりCoの量が少ないと、十分な低温活性が期待できず、多いとCoが細孔を埋めて活性が低下し、またCoが凝集しやすいので耐久性が低下する。

#### 【0012】

本発明の触媒は、アルカリ土類金属などの助触媒やバインダーを加えてもよく、ペレット状、ハニカム状に成型されていてもよく、また、耐火性ハニカム担体にウォッシュコートされた形態であってもよい。本発明の触媒を用いれば、Co-BEAの持つ、水蒸気などが存在する実際の排ガス雰囲気下での高い低温活性や耐久性に加えて、置換されたTiやBの効果により炭化水素の活性化が促進され、低温での $\text{NO}_x$ 還元活性が向し、さらに、B置換の場合には、水の存在下でも



メタンにより効果的にNO<sub>x</sub>を選択的に還元することができる。

【0013】

本発明のNO<sub>x</sub>の還元方法は、過剰な酸素と炭化水素を含む排ガス中のNO<sub>x</sub>を、触媒を用いて炭化水素により選択的に還元する方法であって、上記で得られる、Siの一部をTiで置換し、及び／又は、Alの一部をBで置換したBEA型ゼオライトに、Co/Al比が0.2乃至0.6となるようにCoをイオン交換担持してえた触媒を用いることを特徴とするNO<sub>x</sub>の還元方法である。

【0014】

かかる還元方法は、NO<sub>x</sub>並びに過剰酸素、炭化水素を含む排ガスを上記の触媒に接触させることにより行われる。その反応条件は、Siの一部をTiで置換し、及び／又は、Alの一部をBで置換したBEA型ゼオライトに、Co/Al比が0.2乃至0.6となるようにCoをイオン交換担持してえた触媒を用いる限り特に制約はないが、使用される温度としては、300℃乃至600℃、好ましくは、350℃乃至500℃、GHSV (gaseous hourly space velocity) 2000乃至100000、好ましくは5000乃至30000で使用される。温度が300℃より低いと触媒の活性が十分ではなく、600℃より高いと劣化を早める原因になる。また、GHSVが2000未満であると圧損が大きくなり、100000を越えると脱硝率が低下する。

【0015】

本発明でいう炭化水素としては、エチレンなどのオレフィンやプロパンなどのパラフィンなど、幅広い炭化水素をさすが、好ましくは、炭素数2乃至5の脂肪族炭化水素である。芳香族炭化水素は、本発明の触媒の炭化水素の酸化活性が高くないためあまり有効ではなく、炭素数が6程度以上の脂肪族炭化水素は、ゼオライトの細孔の奥に存在している活性点に到達しにくいので、やはり、余り有効ではない。B置換したBEA型ゼオライトを用いた触媒では、メタンもNO<sub>x</sub>還元の有効に利用できる。

【0016】

排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度は、特に制限はないが、通常、10ppm乃至5000ppmに対し、NO<sub>x</sub>の還元に必要な炭化水素濃度は、メタン換算(THC)に

して、 $\text{NO}_x$ 濃度の1/2乃至10倍の濃度、即ち、5ppm乃至5%であり、排ガス中に存在する炭化水素では足りない場合、所望の還元率に応じて、炭化水素を排ガスに注入してもよい。本発明による $\text{NO}_x$ 還元方法では、拡散性のよいBEA型ゼオライトをベースにした触媒を用い、置換されたTiやBの効果により炭化水素の活性化が促進され、低温での $\text{NO}_x$ 還元活性が向上し、さらに、B置換の場合には、水の存在下でもメタンにより効果的に $\text{NO}_x$ を選択的に還元することができる。

## 【0017】

排ガス中の酸素濃度は、極端に少ないと反応の第一段階であるNOの酸化反応が起こらないので、0.5%以上含まれていることが好ましく、3%以上含まれていることがより好ましい。酸素濃度の上限は特にないが、空気より濃い濃度では、予期せぬ爆発的な燃焼が起こる可能性があるので好ましくない。

また、排ガス中には、その他の成分、即ち、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、CO、 $\text{H}_2$ 、 $\text{SO}_x$ 等を含んでいてもよいが、本発明による $\text{NO}_x$ の還元方法では、特に、水等、炭化水素による選択還元反応で一般に反応阻害の原因になっていると言われている物質を含む排ガスに適している。また、本発明による還元方法では、炭化水素として、炭素数4以下の炭化水素が、メタン換算で全体の炭化水素の90%以上を占めるような燃焼排ガス中の $\text{NO}_x$ の還元にも適している。また、B置換したBEA型ゼオライトを用いた触媒では、メタンも還元剤として有効に利用されるので、メタン換算で全体の炭化水素の50%以上がメタンであるような天然ガスの燃焼排ガスの中の $\text{NO}_x$ 還元特に適している。

## 【0018】

本発明による還元方法では、 $\text{NO}_x$ の還元で炭化水素が用いられるために、炭化水素も浄化されるが、必要に応じて、本発明による触媒後流側に酸化触媒を設置して残存するCOや炭化水素などを酸化してもよい。

## 【0019】

## 【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づき、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

Ti 置換 BEA 型ゼオライトは、オルトチタン酸テトラエチルを Ti 源として、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  比 100、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 50 となるような原料比で、スペイン国特許第 2037596 号公報に開示される方法と同様にして、130℃で20日間反応混合物を攪拌し、濾別、洗浄、150℃で乾燥の後、空气中550℃で焼成して調製した。得られたゼオライトは、X線回折から、結晶性の高い BEA 型ゼオライトであることが確認された。

得られた Ti/BEA ゼオライト (Na 型) 20 g を 2 g の酢酸コバルト ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) を溶解する水溶液 300 ml に懸濁し、50℃で5時間イオン交換を行い、濾別、水洗の後、再度イオン交換操作を繰り返した。得られたイオン交換ゼオライトは、水洗、乾燥の後、空气中、550℃で5時間焼成し、Co-Ti/BEA 触媒を得た。得られた触媒の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比は 43.6、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  比は 98.27、Co 含有量は 1.76 重量%であり、Co/Al 比は 0.50 であった。

【0020】

## 実施例 2

B 置換 BEA 型ゼオライトは、ほう酸を B 源として、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  比 25、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 30 となるような原料比で、米国特許第 5110570 号公報に開示される方法と同様にして、170℃で4日間反応混合物を攪拌し、濾別、洗浄、150℃で乾燥の後、空气中550℃で焼成して調製した。得られたゼオライトは、X線回折から BEA 型ゼオライトであることが確認された。得られたゼオライトの  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  比は 437.6 であった。

得られた B/BEA ゼオライト (プロトン型) 20 g を 0.2 M 酢酸コバルト水溶液 130 ml に懸濁し、イオン交換を3回行う以外は、実施例 1 と同様にしてイオン交換以降の操作を行い、Co-B/BEA (1) 触媒を得た。得られた触媒の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比は 28.96、Co 含有量は 2.73 重量%であり、Co/Al 比は 0.49 であった。

【0021】

## 実施例 3

ほう酸をB源として、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比50、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比28となるような原料比で、米国特許第5110570号公報に開示される方法と同様にして、175℃で4日間反応混合物を攪拌し、濾別、洗浄、120℃で乾燥の後、空气中550℃で焼成して調製してB置換BEA型ゼオライトを得た。得られたゼオライトは、X線回折からBEA型ゼオライトであることが確認された。得られたゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比は136.7であった。

得られたB/BEAゼオライト(Na型)24.4gを、4.36gの酢酸コバルトを溶解する水溶液200mlに懸濁し、60℃で5時間イオン交換を行い、濾別、水洗の後、再度イオン交換操作を繰り返した。得られたイオン交換ゼオライトは、水洗、乾燥の後、空气中、550℃で5時間焼成し、Co-B/BEA(2)触媒を得た。得られた触媒の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は27.6、Co含有量は2.64重量%、Co/Al比は0.50であった。

## 【0022】

## 比較例1

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比44のBEA型ゼオライトは、米国特許第3308069号公報に開示される方法で調製した。得られたBEAゼオライト(プロトン型)20gを0.2M酢酸コバルト水溶液80mlに懸濁する以外は実施例3と同様にしてイオン交換以降の操作を行い、Co-BEA(1)触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は2.22重量%であり、Co/Al比は0.55であった。

## 【0023】

## 比較例2

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=22.3$ のBEAゼオライト(Na型)250.14gを2lの酢酸コバルト水溶液に懸濁する以外は比較例1と同様にして、Co-BEA(2)触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は3.0重量%であり、Co/Al比は0.40であった。

## 【0024】

## 比較例3

BEA型ボロシリケートは、ほう酸をB源として $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=5$ となるように原料を加え、米国特許第5110570号公報に開示される方法と同様に

して、150℃で2日間反応混合物を攪拌し、濾別、洗浄、120℃で乾燥の後、空气中550℃で焼成して調製した。得られたボロシリケートは、X線回折からBEA型シリケートであることが確認された。得られたボロシリケートの $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比は23.9であった。

得られたBEA型ボロシリケート(Na型)12gを0.2M酢酸コバルト水溶液100mlに懸濁する以外は実施例3と同様にしてイオン交換以降の操作を行い、Co-ボロシリケート触媒を得た。得られた触媒中の $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比は40、Co含有量は2.31重量%、Co/B比は0.52であった。

## 【0025】

## 比較例4

ノートン(Norton)社製の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比11.2のMOR型ゼオライト15gを0.2M酢酸コバルト水溶液110mlに懸濁する以外は比較例1とほぼ同様にして、Co-MOR触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は4.41重量%であり、Co/Al比は0.36であった。

## 【0026】

## 比較例5

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比50のMFI(ZSM-5)型ゼオライトは、英国特許第1402981号公報に開示される方法で調製した。得られたMFI型ゼオライト(Na型)10gを0.0073M硝酸コバルト水溶液1lに懸濁し、40℃で24時間、さらに80℃でイオン交換を行い、濾別、水洗、乾燥の後、500℃で5時間焼成し、Co-MFI触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は1.9重量%であり、Co/Al比は0.53であった。

## 【0027】

## 実施例4

上記実施例1から2及び比較例1から3で得られた触媒を錠剤に成型した後、破碎してふるいで1-2mmに整粒し、さらに空气中、500℃で9時間焼成した試料4mlをSUS製反応管(内径14mm)に充填し、表1に示す組成の試験ガスを、毎分1リットル( $\text{GHSV}=15000$ )流通させ、反応管出口のガス組成を化学発光式 $\text{NO}_x$ 計及びガスクロマトグラフで測定した。

【0028】

【表1】

表 1

NO = 150 p p m	H <sub>2</sub> = 660 p p m
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 500 p p m	CO <sub>2</sub> = 6 %
O <sub>2</sub> = 10 %	H <sub>2</sub> O = 9 %
CO = 1000 p p m	He バランス

【0029】

このときの触媒活性（NO<sub>x</sub>転化率及びプロパン転化率）を表2に示す。なお、ここで、NO<sub>x</sub>転化率およびプロパン転化率は、反応管入口及び出口の濃度から、以下の式によって計算されたものである。

【0030】

$$\text{NO}_x \text{ 転化率 (\%)} = \frac{\text{出口 N}_2 \text{ 濃度 (p p m)} \times 2}{\text{入口 NO 濃度 (p p m)}} \times 100$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 \text{ 転化率 (\%)} = \frac{\text{入口 C}_3\text{H}_8 \text{ 濃度} - \text{出口 C}_3\text{H}_8 \text{ 濃度 (p p m)}}{\text{入口 C}_3\text{H}_8 \text{ 濃度 (p p m)}} \times 100$$

【0031】

【表2】

表 2

触 媒	SiO <sub>2</sub>	Co/Al	NO <sub>x</sub> 転化率 (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 転化率) (%)			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		350℃	400℃	450℃	500℃
Co-Ti/BEA	43.60	0.50	57.9(78.6)	65.6(97.2)	78.5(99.6)	69.5(100)
Co-BEA(1)	44.08	0.55	28.2(28.0)	60.7(60.8)	72.0(79.4)	73.4(97.2)
Co-和シリケート	(40)*	(0.52)*		5.0(22.8)		2.0(39.5)
Co-B/BEA(1)	28.96	0.49	74.3(98.4)	81.0(99.4)	75.6(100)	58.4(100)
Co-BEA(2)	22.3	0.40	34.8(60.1)	69.5(78.7)	70.8(84.6)	74.5(97.0)

\* : いずれも、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bに対する比。Alは含まない。

【0032】

表2から明らかなように、本発明に基づくCo-Ti/BEA、Co-B/BEA(1)は、対応するCo-BEA(1)、Co-BEA(2)よりも350℃～450℃の低温で高いNO<sub>x</sub>転化率を示しており、TiやBによる骨格置換により、NO<sub>x</sub>が低い濃度でのNO<sub>x</sub>還元の低温活性が向上していることがわかる。一方、Alを含まないCo-ボロシリケート触媒では、BEA型の結晶構造を持っていたとしてもCoを高分散担持できず、殆ど活性を示さないことから、Alを含むことが必須であることがわかる。

【0033】

実施例5

実施例2から3及び比較例2、4並びに5で得られた触媒について、表3のガス組成の試験ガスを用いる以外は実施例4と同様にして、触媒のNO<sub>x</sub>選択還元活性を測定した。

【0034】

【表3】

表 3

NO = 500ppm		H <sub>2</sub> = 660ppm	
-------------	--	-------------------------	--

CH <sub>4</sub> = 2000 p p m	CO <sub>2</sub> = 6 %	
O <sub>2</sub> = 10 %	H <sub>2</sub> O = 0 %又は9 %	
CO = 1000 p p m	He バランス	

この時の触媒活性を表4に示す。CH<sub>4</sub>の転化率は、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の転化率と同様にして算出されたものである。



【0035】

【表4】

表 4

触 媒	NO <sub>x</sub> 転化率 (CH <sub>4</sub> 転化率) (%)			
	H <sub>2</sub> O = 0 %		H <sub>2</sub> O = 9 %	
	400℃	500℃	400℃	500℃
Co-B/BEA (2)	44.4(24.8)	34.1(93.9)	3.5 (1.0)	30.9(48.9)
Co-BEA (2)	34.9(21.2)	31.7(91.0)	0 (3.1)	18.4(33.2)
Co-MOR	56.1(27.8)	51.7(91.4)	0 (0.9)	4.4(12.3)
Co-MFI	25.2(13.3)	31.0(75.0)	0 (2.4)	0(12.7)

【0036】

表4から明らかなように、米国特許第5149512号公報に開示されるCo-MORやCo-MFIは、水が共存しない条件では高いNO<sub>x</sub>転化率を示すが、水が共存すると活性が大幅に低下してしまうことがわかる。一方、本発明によるCo-B/BEA(2)では、水の共存下でも高い活性を示し、Bを置換していないCo-BEA(2)よりも明らかに高い活性を示している。

【0037】

【発明の効果】

本発明による触媒では、水蒸気等の妨害物質の共存する実排ガスで、低NO<sub>x</sub>濃度の条件下でも高い低温活性と耐久性があるCo-BEAをベースとし、さらに、骨格中に含まれたTiやBの作用により低温活性がより向上し、またBを置換したものでは、水蒸気共存下でメタンによるNO<sub>x</sub>の選択還元が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 排ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を還元するための触媒及び当該触媒を用いた $\text{NO}_x$ の還元方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の $\text{NO}_x$ 還元触媒は、 $\text{Si}$ の一部を $\text{Ti}$ で置換し、及び／又は、 $\text{Al}$ の一部を $\text{B}$ で置換した $\text{BEA}$ 型ゼオライトに、 $\text{Co}/\text{Al}$ 比が0.2乃至0.6となるように $\text{Co}$ をイオン交換担持することからなり、また本発明の $\text{NO}_x$ の還元方法は上記の触媒を用いることからなる。本発明による触媒では、水蒸気等の妨害物質の共存する実排ガスで、低 $\text{NO}_x$ 濃度の条件下での非常に高い低温活性が得られ、 $\text{B}$ を置換したものでは、水蒸気共存下でメタンによる $\text{NO}_x$ の還元が可能になる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000000284  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100085486  
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満5丁目13番3号 高橋ビル 北3号館6階 廣瀬特許事務所  
【氏名又は名称】 廣瀬 孝美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000284]

1. 変更年月日	1990年 8月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
氏 名	大阪瓦斯株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**